

00684.003325.



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

AKIRA UNNO ET AL.

Application No.: 10/071,095

Filed: February 11, 2002

For: PIEZOELECTRIC STRUCTURE,
LIQUID EJECTING HEAD AND
MANUFACTURING METHOD
THEREFOR

Examiner: N.Y.A.

Group Art Unit: 2834

June 4, 2002

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

RECEIVED
JUN - 7 2002
TECHNOLOGY CENTER 2800

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicants hereby claim priority under the International Convention and all rights to which they are entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese Priority Application:

2001-033823, filed February 9, 2001.

A certified copy of the priority document is enclosed.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants

Registration No. 44,063

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 265633 v 1

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



CFE 332545(X)
033823/2001
10/071,075
680.2834

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 2月 9日

出願番号

Application Number:

特願2001-033823

[ST.10/C]:

[JP2001-033823]

出願人

Applicant(s):

キヤノン株式会社
和佐 清孝

RECEIVED
JUN - 7 2002
TECHNOLOGY CENTER 2800

2002年 3月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2002-3012175

【書類名】 特許願

【整理番号】 4402079

【提出日】 平成13年 2月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41J 2/045
B41J 2/16
H01L 41/08
H01L 41/22

【発明の名称】 圧電素子構造体と液体噴射ヘッドならびにそれらの製造方法

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 海野 章

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 松田 堅義

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 福井 哲朗

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 米原 隆夫

【発明者】

【住所又は居所】 奈良県奈良市千代ヶ丘2丁目7番地の27

【氏名】 和佐 清孝
 【特許出願人】
 【識別番号】 000001007
 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
 【代表者】 御手洗 富士夫

【特許出願人】
 【識別番号】 500020623
 【氏名又は名称】 和佐 清孝

【代理人】
 【識別番号】 100095991
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 阪本 善朗
 【電話番号】 03-5685-6311

【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 020330
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9704673

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電素子構造体と液体噴射ヘッドならびにそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 振動板と圧電膜を有する圧電素子構造体であって、前記振動板は、単結晶材料または多結晶材料あるいはこれらの材料の少なくとも一方に対して当該材料の成分元素と異なる元素がドーピングされた材料からなる層と該層をサンドイッチ状に挟む酸化物層とを有し、前記圧電膜は、単一配向結晶または単結晶であることを特徴とする圧電素子構造体。

【請求項 2】 振動板の膜厚を D_1 、振動板をサンドイッチ状に挟む酸化物層の膜厚をそれぞれ d_1 、 d_2 とするとき、それぞれの膜厚が、 $d_1 + d_2 \leq D_1$ の関係式を成立するように設定されていることを特徴とする請求項 1 記載の圧電素子構造体。

【請求項 3】 圧電膜の膜厚を D_2 とするとき、それぞれの膜厚が、 $d_1 + d_2 + D_1 \leq 5 \times D_2$ の関係式を成立するように設定されていることを特徴とする請求項 2 記載の圧電素子構造体。

【請求項 4】 圧電膜は、PZT、PMN、PNN、PSN、PMN-PT、PNN-PT、PSN-PT、PZN-PTの組成のいずれかであり、一層構造あるいは異なる組成の積層構造であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の圧電素子構造体。

【請求項 5】 振動板と圧電膜の間に介在する酸化物層が、 SiO_2 、YSZ、 Al_2O_3 、 LaAlO_3 、 Ir_2O_3 、 MgO 、 SRO 、 STO のうち少なくとも一種以上の酸化物であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の圧電素子構造体。

【請求項 6】 振動板と圧電膜を有する圧電素子構造体の製造方法であって、シリコン層上に酸化物層を介して単結晶シリコン層のあるシリコン基板上に第 2 の酸化物層を形成する工程、第 2 の酸化物層上に単一配向結晶あるいは単結晶である圧電膜を形成する工程、および圧電膜上に上部電極を形成する工程を含むことを特徴とする圧電素子構造体の製造方法。

【請求項 7】 液吐出口に連通され一部に開口部が形成された圧力室を有す

る本体基板部と、前記開口部をふさぐように前記圧力室に接合された圧電素子構造体とを備える液体噴射ヘッドにおいて、前記圧電素子構造体は振動板と圧電膜を有し、前記振動板は、単結晶材料または多結晶材料あるいはこれらの材料の少なくとも一方に対して当該材料の成分元素と異なる元素がドーピングされた材料からなる層と該層をサンドイッチ状に挟む酸化物層とを有し、前記圧電膜は、単一配向結晶または単結晶であることを特徴とする液体噴射ヘッド。

【請求項 8】 振動板の膜厚を D_1 、振動板をサンドイッチ状に挟む酸化物層の膜厚をそれぞれ d_1 、 d_2 とすると、それぞれの膜厚が、 $d_1 + d_2 \leq D_1$ の関係式を成立するように設定されていることを特徴とする請求項 7 記載の液体噴射ヘッド。

【請求項 9】 圧電膜の膜厚を D_2 とすると、それぞれの膜厚が、 $d_1 + d_2 + D_1 \leq 5 \times D_2$ の関係式を成立するように設定されていることを特徴とする請求項 8 記載の液体噴射ヘッド。

【請求項 10】 圧電膜は、PZT, PMN, PNN, PSN, PMN-PT, PNN-PT, PSN-PT, PZN-PT の組成のいずれかであり、一層構造あるいは異なる組成の積層構造であることを特徴とする請求項 6 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の液体噴射ヘッド。

【請求項 11】 振動板と圧電膜の間に介在する酸化物層が、 SiO_2 , YSZ, Al_2O_3 , LaAlO_3 , Ir_2O_3 , MgO, SRO, STO のうち少なくとも一種以上の酸化物であることを特徴とする請求項 6 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の液体噴射ヘッド。

【請求項 12】 液吐出口に連通され一部に開口部が形成された圧力室を有する本体基板部と、前記開口部をふさぐように前記圧力室に接合された圧電素子構造体とを備える液体噴射ヘッドの製造方法であって、シリコン層上に酸化物層を介して単結晶シリコン層のあるシリコン基板上に第 2 の酸化物層を形成する工程、第 2 の酸化物層上に単一配向結晶あるいは単結晶である圧電膜を形成する工程、圧電膜を複数に分離する工程、圧電膜上に上部電極を形成する工程、および前記圧力室を形成する工程を含むことを特徴とする液体噴射ヘッドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、圧電素子構造体と液体噴射ヘッドならびにそれらの製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、パソコンなどの印刷装置として液体噴射記録装置を用いたプリンタは、印字性能がよく取り扱いが簡単でかつ低コストである等の理由から広く普及している。この液体噴射記録装置には、熱エネルギーによってインク等の液体中に気泡を発生させ、その気泡による圧力波により液滴を吐出させるもの、静電力により液滴を吸引吐出させるもの、圧電素子のような振動子による圧力波を利用したもの等、種々の方式がある。

【 0 0 0 3 】

一般に、圧電素子を用いた液体噴射装置は、例えば液体供給室に連通した圧力室とその圧力室に連通した液吐出口とを備え、その圧力室に圧電素子が接合された振動板が設けられて構成されている。このような構成において、圧電素子に所定の電圧を印加して圧電素子を伸縮させることにより、たわみ振動を起こさせて圧力室内の液体を圧縮することにより液吐出口から液滴を吐出させている。近時、カラー用の液体噴射装置が普及してきたが、その印字性能の向上、特に高解像度化および高速印字、さらには液体噴射ヘッドの長尺化が求められている。そのため液体噴射ヘッドを微細化したマルチノズルヘッド構造を用いて高解像度および高速印字を実現することが試みられている。液体噴射ヘッドを微細化するためには、液体を吐出させるための圧電素子を小型化することが必要になる。さらには、全体のプロセスを一貫した半導体成膜プロセスで完結することが、低コストで精度の高い長尺の液体噴射ヘッドを提供することができる。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前述したような圧電素子における圧電膜は、 PbO 、 ZrO_2 および TiO_2 の粉末をシート状に成型加工した後、焼成することにより形成す

る方法が採用されていたことから、圧電膜を例えば $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下に薄く形成することが困難であった。このために、圧電膜を微細に加工することが困難であり、圧電素子を小型化することが困難であった。また、このように粉末を焼成することにより形成された圧電膜は、その厚さが薄くなるにしたがって、結晶粒界の影響が無視できないようになり、良好な圧電特性を得ることができなかった。その結果、粉末を焼成することにより形成された圧電膜は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるとインク等の液体を吐出させるための十分な圧電特性を得ることができないという問題点があった。このため、十分な液体の吐出に必要な特性を有する小型の液体噴射ヘッドをこれまで実現することができなかった。

【0005】

さらに、これらの粉末シートは、 1000°C 以上の高温で、セラミックス等の振動板や構造部材の上に同時に焼成して密度の高いセラミックスを得るために、収縮による寸法変化を無視できない。したがって、サイズに関してはおのずから限界があり、多数の液吐出口（ノズル）を配置することが困難となっている。

【0006】

また、スパッタ法を用いた半導体プロセスでの微細加工による液体噴射ヘッドの構成とその製造方法は、特開平 11-348285 号公報に提案されている。この液体噴射ヘッドは、単結晶の MgO 上に白金を配向成膜して、その上に Zr 層を含まないペロブスカイトの層と PZT の層の積層体とすることを特徴としている。

【0007】

しかし、前記公報に提案されている方式には、以下に示すような大きな問題点が存在する。

【0008】

(1) 前記公報に記載の製造方法では、再現性よく安定した単一配向結晶あるいは単結晶 PZT が得られない。

(2) 前記公報に記載の方法では、単結晶の MgO 等の高価な単結晶基板上にしか配向した PZT 層が得られず、非常に高価なプロセスとなってしまう。しかも、 MgO の単結晶基板は大きさに限界があり、大面積の基板を得ることができな

い。

(3) 前記公報に記載の方法は、接着剤等による圧力室（液室）部材と圧電部材との接合部あるいは圧電部材近傍での接合が生じ、微細加工を伴ったマイクロマシンの領域では、繰り返しの応力等に対する信頼性がなかなか得られない。

(4) 前記公報に記載の方法における振動板は、液体噴射ヘッド内のインク等の液体に直接触れ、しかも、製造プロセスに際しては、酸やアルカリ等の化学薬品に触れることとなり、信頼性のある液吐出素子を得ることができない。しかも、製造プロセスが複雑で、安価な液体噴射ヘッドにはなり得ない。

【0009】

そこで、本発明は、前述した従来技術の有する未解決の課題に鑑みてなされたものであって、圧電素子を構成する圧電膜や振動板等を薄膜化することで半導体プロセスで一般に用いられている微細加工を可能とするとともに耐久性や圧電特性にも優れた圧電素子構造体および長尺でかつ高密度に形成された液吐出口を有し、安定した信頼性が高い液体噴射ヘッド、ならびにそれらの製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の圧電素子構造体は、振動板と圧電膜を有する圧電素子構造体であって、前記振動板は、単結晶材料または多結晶材料あるいはこれらの材料の少なくとも一方に対して当該材料の成分元素と異なる元素がドーピングされた材料からなる層と該層をサンドイッチ状に挟む酸化物層とを有し、前記圧電膜は、単一配向結晶または単結晶であることを特徴とする。

【0011】

本発明の圧電素子構造体においては、振動板の膜厚を D_1 、振動板をサンドイッチ状に挟む酸化物層の膜厚をそれぞれ d_1 、 d_2 とするとき、それぞれの膜厚が、 $d_1 + d_2 \leq D_1$ の関係式を成立するように設定されていることが好ましく、さらに、圧電膜の膜厚を D_2 とするとき、それぞれの膜厚が、 $d_1 + d_2 + D_1 \leq 5 \times D_2$ の関係式を成立するように設定されていることが好ましい。

【0012】

本発明の圧電素子構造体において、圧電膜は、PZT、PMN、PNN、PSN、PMN-PT、PNN-PT、PSN-PT、PZN-PTの組成のいずれかであり、一層構造あるいは異なる組成の積層構造であることが好ましい。

【0013】

本発明の圧電素子構造体において、振動板と圧電膜の間に介在する酸化物層は、 SiO_2 、YSZ、 Al_2O_3 、 LaAlO_3 、 Ir_2O_3 、 MgO 、 SrO 、 STO のうち少なくとも一種以上の酸化物であることが好ましい。

【0014】

本発明の圧電素子構造体の製造方法は、振動板と圧電膜を有する圧電素子構造体の製造方法であって、シリコン層上に酸化物層を介して単結晶シリコン層のあるシリコン基板上に第2の酸化物層を形成する工程、第2の酸化物層上に単一配向結晶あるいは単結晶である圧電膜を形成する工程、および圧電膜上に上部電極を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0015】

本発明の液体噴射ヘッドは、液吐出口に連通され一部に開口部が形成された圧力室を有する本体基板部と、前記開口部をふさぐように前記圧力室に接合された圧電素子構造体とを備える液体噴射ヘッドにおいて、前記圧電素子構造体は振動板と圧電膜を有し、前記振動板は、単結晶材料または多結晶材料あるいはこれらの材料の少なくとも一方に対して当該材料の成分元素と異なる元素がドーピングされた材料からなる層と該層をサンドイッチ状に挟む酸化物層とを有し、前記圧電膜は、単一配向結晶または単結晶であることを特徴とする。

【0016】

本発明の液体噴射ヘッドにおいては、振動板の膜厚を D_1 、振動板をサンドイッチ状に挟む酸化物層の膜厚をそれぞれ d_1 、 d_2 とすると、それぞれの膜厚が、 $d_1 + d_2 \leq D_1$ の関係式を成立するように設定されていることが好ましく、さらに、圧電膜の膜厚を D_2 とすると、それぞれの膜厚が、 $d_1 + d_2 + D_1 \leq 5 \times D_2$ の関係式を成立するように設定されていることが好ましい。

【0017】

本発明の液体噴射ヘッドにおいて、圧電膜は、PZT、PMN、PNN、PS

N, PMN-PT, PNN-PT, PSN-PT, PZN-PTの組成のいずれかであり、一層構造あるいは異なる組成の積層構造であることが好ましい。

【0018】

本発明の液体噴射ヘッドにおいて、振動板と圧電膜の間に介在する酸化物層は、 SiO_2 , YSZ, Al_2O_3 , LaAlO_3 , Ir_2O_3 , MgO , SrO , STO のうち少なくとも一種以上の酸化物であることが好ましい。

【0019】

本発明の液体噴射ヘッドの製造方法は、液吐出口に連通され一部に開口部が形成された圧力室を有する本体基板部と、前記開口部をふさぐように前記圧力室に接合された圧電素子構造体とを備える液体噴射ヘッドの製造方法であって、シリコン層上に酸化物層を介して単結晶シリコン層のあるシリコン基板上に第2の酸化物層を形成する工程、第2の酸化物層上に単一配向結晶あるいは単結晶である圧電膜を形成する工程、圧電膜を複数に分離する工程、圧電膜上に上部電極を形成する工程、および前記圧力室を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0020】

【作用】

本発明によれば、圧電素子構造体を構成する単結晶あるいは多結晶構造の振動板を酸化物でサンドイッチ状に挟むことにより、機械的変位を繰り返しても微小な亀裂が発生しても、振動板自身の強度が保持され、また、その上に成膜されている圧電膜との密着力が劣化せず、耐久性に優れた素子とすることができる。さらに、シリコン基板上に圧電定数の高い単一配向結晶あるいは単結晶の圧電膜を成膜することができ、基板上に順次結晶配向の方位の揃った膜を成膜できるために、周波数特性、耐久性、電歪／圧電性能に優れた圧電素子構造体を得ることができる。

【0021】

前述した圧電素子構造体を液体噴射ヘッドに組み込むことにより、耐久性に優れ、高密度で吐出力が大きくかつ高周波数に対応でき、さらに各液吐出口毎の素子の性能のばらつきが少なくかつ接合強度の強いデバイスを得ることができる。また、圧電体や振動板等を薄膜化することで半導体プロセスで用いられている微

細加工を可能とするとともに耐久性や圧電特性にも優れ、長尺でかつ安定した信頼性が高い液体噴射ヘッドを安価に作製することができる。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0023】

図1の(a)は、本発明に係る液体噴射ヘッドの斜視図であり、同(b)は、(a)のA-A線に沿って破断して示す断面図である。図2は、本発明に係る液体噴射ヘッドに適用することができる圧電素子構造体を概略的に示す部分断面図である。

【0024】

本発明の液体噴射記録ヘッド1は、図1の(a)および(b)に示すように、複数の液吐出口(ノズル)2と、各液吐出口2に対応して設けられた複数の圧力室(液室)3と、各圧力室3にそれぞれ対応するように設けられた圧電素子構造体10とから構成されており、液吐出口2は、オリフィスプレート5に所定の間隔をもって形成され、圧力室3は、本体基板部(液室基板)6に液吐出口2にそれぞれ対応するように並列して形成されており、各圧力室3は、本体基板部6に形成された液流路6aを介して各液吐出口2にそれぞれ接続される。なお、本実施例では、液吐出口2が下面側に設けられているが、側面側に設けることもできる。また、本体基板部6の上面には各圧力室3にそれぞれ対応した開口部6bが形成され、本体基板部6の上面において開口部6bを塞ぐように圧電素子構造体10が位置付けられ、圧電素子構造体10は、振動板11と圧電素子12とから構成されている。

【0025】

本発明の圧電素子構造体10を構成する振動板11は、図2に示すように、単結晶材料あるいは多結晶材料で形成され、第1の酸化物層13と第2の酸化物層14でサンドイッチ状に挟まれた構造を有し、また、圧電素子構造体10を構成する圧電素子12の圧電膜15としては、単一配向結晶あるいは単結晶材料が用いられ、その上下の面にはAu、Pt等からなる電極16、17が形成されてお

り、これらの圧電膜15と電極16、17により圧電素子12を構成する。

【0026】

このように圧電素子構造体10を構成することにより、単結晶あるいは多結晶構造の振動板11が酸化物13、14で挟まれているために、機械的変位を繰り返しても、微小な亀裂が発生しても、振動板自身の強度が保持され、また、その上に成膜されている圧電膜との密着力が劣化せず、耐久性に優れた素子とすることができる。

【0027】

また、振動板11、振動板11を挟んで圧電膜15と反対側に形成されている第1の酸化物層13および圧電膜15側にある第2の酸化物層14においては、振動板11の膜厚を D_1 とし、第1の酸化物層13の膜厚を d_1 、第2の酸化物層14の膜厚を d_2 とすると、 $d_1 + d_2 \leq D_1$ の関係式が成立するように、それぞれの膜厚を設定することが好ましい。このように、 $d_1 + d_2 \leq D_1$ が成立する場合にさらに耐久性に優れた圧電素子構造体(10)および液体噴射ヘッド(1)を得ることができる。

【0028】

振動板11(膜厚 D_1)、第1の酸化物層13(膜厚 d_1)、第2の酸化物層14(膜厚 d_2)等の具体的な膜厚としては、第1の酸化物層13の膜厚 d_1 は5nm~5 μ mであり、好ましくは10nm~3 μ mである。第2の酸化物層14の膜厚 d_2 は5nm~3 μ mであり、好ましくは10nm~1 μ mである。振動板11の膜厚 D_1 の具体的な膜厚としては、100nm~10 μ mで、好ましくは500nm~5 μ mである。振動板11の膜厚 D_1 が10 μ m厚を超えると、液体噴射ヘッド用には変位量が低減するため高密度化には不向きとなり好ましくない。

【0029】

さらに、本発明の圧電素子構造体においては、圧電膜15の膜厚を D_2 とする場合に、 $d_1 + d_2 + D_1 \leq 5 \times D_2$ の関係式が成立することが好ましい。 $d_1 + d_2 + D_1 \leq 5 \times D_2$ が成立する場合、変位量の大きい圧電素子構造体を得ることができる。なお、圧電膜15の膜厚 D_2 の具体的な膜厚としては、500n

m \sim 10 μ mで、好ましくは1 μ m \sim 5 μ mである。

【0030】

振動板11の物質としてはSiであり、好ましくは単結晶Siである。また、振動板11として、Bなどの元素でドーピングされていても良い。振動板11として使用するSiの格子定数を利用して圧電膜15を単一配向結晶あるいは単結晶にすることができる。

【0031】

振動板11上に形成する第1の酸化物層13の物質としては、SiO₂、YSZ（イットリウム安定化ジルコニア）、MgO等であり、また、第2の酸化物層14の物質としては、SiO₂、YSZ、Al₂O₃、LaAlO₃、Ir₂O₃、MgO、SRO（SrRuO₃）およびSTO（SrTiO₃）等から選ばれた少なくとも1つの材料を用いる。なお、SiO₂以外の酸化物を用いる場合は、それらは（111）あるいは（100）などに結晶配向した材料となる。この酸化物層がSiO₂と他の酸化物の組み合わせである場合、SiO₂中に他の酸化物の金属元素を微量含有させた構成が、振動板としての振動特性等に優れる。含有量としては、10at%以下で、好ましくは5at%以下である。

【0032】

本発明の圧電素子構造体10に使用する圧電膜15の物質としては、以下のものが選択できる。例えば、PZT[Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃]、PMN[Pb(Mg_xNb_{1-x})O₃]、PNN[Pb(Nb_xNi_{1-x})O₃]、PSN[Pb(Sc_xNb_{1-x})O₃]、PZN[Pb(Zn_xNb_{1-x})O₃]、PMN-PT{(1-y)[Pb(Mg_xNb_{1-x})O₃]-y[PbTiO₃]、PSN-PT{(1-y)[Pb(Sc_xNb_{1-x})O₃]-y[PbTiO₃]、PZN-PT{(1-y)[Pb(Zn_xNb_{1-x})O₃]-y[PbTiO₃]である。ここで、xおよびyは1以下で0以上の数である。例えば、PMNの場合、xは0.2 \sim 0.5で、PSNでは、xは0.4 \sim 0.7が好ましく、PMN-PTのyは0.2 \sim 0.4、PSN-PTのyは0.35 \sim 0.5、PZN-PTのyは0.03 \sim 0.35が好ましい。

【0033】

本発明においては、これらの物質を単一配向結晶あるいは単結晶として成膜させることができるために、性能に優れた素子を得ることができる。例えば、スパッタ成膜により圧電膜を単結晶構造にする方法として、成膜温度から $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の急速冷却を行うことにより、達成することができ、さらに、その他の方法を用いても良い。

【0034】

また、圧電膜は、単一組成の一層構造であっても良いし、2種類以上の組み合わせによる異なる組成の積層構造でも良い。また、結晶構造制御のために異種の組成のアンカー層を成膜した後に成膜しても良い。例えば、PZTを単結晶成膜させる場合などはZr成分が最初入りやすくなるために、 PbTiO_3 のアンカー層を成膜した後に成膜することが望ましい。また、上記主成分に微量の元素をドーピングした組成物であっても良い。なお、単一配向結晶あるいは単結晶とは、XRD（X線回折装置）の $\theta-2\theta$ （アウトプレーン）測定により、膜の優先配向度が80%以上あるものであり、好ましくは85%以上、より好ましくは95%以上のものである。

【0035】

なお、PMN-PTあるいはPZN-PTの単結晶圧電膜を圧電素子として応用した例は、米国特許第5804907号明細書に記載されているが、この方法はTSSG法（Top Seeded Solution Growth method）により作製されたバルクの結晶体を切断加工処理および振動板となる基板に接合することにより素子化するものである。そのために、微細加工に適さず、さらに、本発明のように圧電膜の膜厚を $10\mu\text{m}$ 以下にすることはできない方法である。また、バルク中の結晶方位に合わせて切断する必要があるため、非常な手間と労力が必要となるばかりか、結晶配向の不一致を起こす場合もある。

【0036】

本発明においては、基板上に順次結晶配向の方位の揃った膜を成膜できるように、上記のような問題は発生せず、液体噴射ヘッドの場合等には各液吐出口（ノズル）毎の素子の性能のばらつきが少なくかつ接合強度の強いデバイスを得ることができる。また、単一配向結晶あるいは単結晶の圧電膜であるため、その耐久

性、圧電特性にも優れた素子となる。

【 0 0 3 7 】

次に、本発明の圧電素子構造体の具体的な層構成を列挙する。層構成の表示は、上部電極 1 7 // 圧電膜 1 5 // 下部電極 1 6 // 第 2 の酸化物層 1 4 // 振動板 1 1 // 第 1 の酸化物層 1 3 とする（なお、数字は図 2 における符号を示す）。

【 0 0 3 8 】

例 1 : Pt//PZT(001)/PT(001)//Pt(100)//MgO(100)//Si(100)//SiO₂

この層構成での振動板は Si (1 0 0) であり、振動板を挟む酸化物層は、MgO (1 0 0) と SiO₂ である。以下、同様に例示する。

例 2 : Au//PZT(001)/PT(001)//PT(100)//YSZ(111)/SiO₂//Si(111)//SiO₂

例 3 : Au//PZT(111)/PT(111)//PT(111)//YSZ(100)/SiO₂//Si(100)//SiO₂

例 4 : Pt//PZT(111)/PT(111)//Pt(111)//YSZ(100)/Zr//Si(100)//SiO₂

例 5 : Pt//PZT(111)/PT(111)//Pt(111)//MgO(111)//Si(100)//SiO₂

例 6 : Au//PZT(001)//SRO(001)//Si(100)//SiO₂

例 7 : Al//PZT(111)//SRO(111)//Si(111)//SiO₂

例 8 : Au//PZT(111)/PT(111)//Pt(111)//YSZ(100)/SiO₂//Si(100)//YSZ(100)

例 9 : Pt//PZT(001)//SRO(001)//Si(100)//YSZ(100)

例 1 0 : Au//PZT(001)/PT(001)//Pt(100)//MgO(100)//Si(100)//YSZ(100)

例 1 1 : Pt//PZT(001)/PT(001)//Pt(100)//MgO(100)//Si(100)//YSZ(100)

例 1 2 : Pt//PZT(001)/PT(001)//Pt(100)//Al₂O₃(100)//Si(100)//SiO₂

例 1 3 : Ag//PZT(001)/PT(001)//Pt(100)//LaAlO₃(100)//Si(100)//SiO₂

【 0 0 3 9 】

なお、例 6、7 および 9 においては、SRO が、導電性を有しているので、第 2 の酸化物層 1 4 と下部電極 1 6 を兼用する構造である。また、前記の具体例では、圧電膜として、PZT あるいは PZT/P T の積層構造を例示したが、これらは、前述したように、PMN, PZN, PSN, PNN, PMN-P T, PSN-P T, PZN-P T に適宜変更させた層構成でも良い。

【 0 0 4 0 】

例えば、

Au//PMN(001)//Pt(100)//MgO(100)//Si(100)//SiO₂;

Pt//PMN-PT(001)//Pt(100)//MgO(100)/SiO₂//Si(100)//SiO₂;

Al//PMN-PT(001)/PT(001)//Pt(100)//YSZ(111)/SiO₂//Si(111)//SiO₂

等のようにすることもできる。

【 0 0 4 1 】

なお、前記の層構成の表示において、括弧内に示した結晶方位は、前述したように80%以上、好ましくは85%以上、より好ましくは95%以上の優先配向する結晶配向を示している。

【 0 0 4 2 】

第2の酸化物層14として、Siの酸化膜であるSiO₂を選択するか、あるいは、他の酸化物YSZ, MgO, Ir₂O₃を選択するかは、製造プロセスの変更等により適宜選択することができる。例えば、YSZの成膜時に金属ターゲットからYSZを成膜することによりSiO₂の生成を抑制することができる。また、Si層の上に金属膜（例えばZr等）を薄膜成膜しておけば、SiO₂の生成を防ぐことができる。

【 0 0 4 3 】

次に、本発明に係る圧電素子構造体および液体噴射ヘッドの製造方法について詳細に説明する。

【 0 0 4 4 】

本発明の振動板と圧電膜を有する圧電素子構造体の製造方法は、①シリコン層上に酸化物層を介して単結晶シリコン層のあるシリコン基板上に第2の酸化物層を形成する工程、②第2の酸化物層上に単一配向結晶あるいは単結晶である圧電膜を形成する工程、および③圧電膜上に上部電極を形成する工程を有する。

【 0 0 4 5 】

また、本発明の液体噴射ヘッドの製造方法は、液吐出口に連通され一部に開口部が形成された圧力室を有する本体部と前記開口部を塞ぐように圧力室に接合された圧電振動部（圧電素子構造体）とを備えた液体噴射ヘッドの製造方法であって、前記の圧電素子構造体の製造方法の工程①～③の他に、④圧電膜を分離する

工程、⑤圧力室を形成する工程、および⑥液吐出口（ノズル）を形成する工程を有する。

【0046】

以下、前記の各工程について順次説明する。

①の工程における「シリコン層上に酸化物層を介して単結晶シリコン層のあるシリコン基板」とは、SOI (silicon-on-insulator) 基板を用いても良いし、また、シリコン基板上に単結晶酸化物を成膜し、その上に単結晶シリコン層を成膜したものをを用いても良い。SOI基板の場合、シリコン層上の酸化物層とは、例えば SiO_2 であり、また、単結晶酸化物とは、例えばYSZ (100), YSZ (111), MgO (100), MgO (111), STO (100), STO (111) 等である。酸化物層の膜厚 (d_1) は5 nm～5 μm であり、好ましくは10 nm～3 μm である。これらの酸化物層は、⑤の工程における圧力室を形成する場合のエッチングストップ層として利用することもできる。

【0047】

単結晶シリコンの上に形成する第2の酸化物層は、②の工程および／あるいは③の工程の前に成膜することが好ましい。第2の酸化物層としては、例えば、 SiO_2 , YSZ (100), YSZ (111), SRO (001), SRO (111), MgO (100), MgO (111), Ir_2O_3 (100), Ir_2O_3 (111), Al_2O_3 (100), Al_2O_3 (111), LaAlO_3 (100), LaAlO_3 (111), STO (100), STO (111) 等である。これらの膜厚 (d_2) は、前述したように5 nm～3 μm であり、好ましくは10 nm～1 μm である。

【0048】

前述した層構成において、第2の酸化物層は、例1では、 MgO であり、例2では、YSZと SiO_2 である。この SiO_2 は、緩衝膜であるYSZの成膜時の酸化反応で生成させるか、あるいは、成膜後の熱処理により成膜させても良い。第2の酸化物層に SiO_2 が含まれる場合、 SiO_2 中には他の酸化物層（緩衝膜）の金属元素を微量含有させることが好ましく、その含有方法としては他の酸化物層の成膜方法として酸化物ターゲットを使用したスパッタ法を用いること

が好ましい。 SiO_2 の膜厚は、YSZの成膜した最高温度からの降温プロセスおよびその温度保持時間、さらには再熱処理条件およびその保持時間を選択することによりその膜厚を制御することができ、例えば、スパッタ成膜温度でそのまま温度保持し、そのときの雰囲気の水蒸気にすれば、さらに SiO_2 の膜厚を厚くすることができる。また、金属Zrターゲットから最初に金属層を形成しその後YSZを成膜すれば、YSZとSiの界面に SiO_2 層の生成は防ぐことができる。なお、 SiO_2 層を生成させるかどうかは、材料と性能により適宜選択することができる。

【0049】

②の圧電膜を形成する工程では、PZT, PMN, PZN, PSN, PNN, PMN-PT, PSN-PT, PZN-PT等の組成のいずれかを用いて、一層構造あるいは積層構造の圧電膜を形成する。また、圧電膜は、単一配向結晶あるいは単結晶として成膜することが好ましい。

【0050】

③の工程における圧電膜上への上部電極の形成は、スパッタ法、蒸着法あるいは塗布法などにより形成することができる。電極材料としては、例えば、Au, Pt, Cr, Al, Cu, Ir, Ni等の金属材料やSRO, ITO等の導電性酸化物でも良い。上部電極は、圧電膜上へのベタ電極でも良いし、櫛型電極でも良い。

【0051】

本発明の圧電素子構造体の製造方法においては、シリコン基板上に圧電定数の高い単一配向結晶あるいは単結晶圧電膜を成膜することができ、また、接合強度が高く、耐久性に優れた振動板を作成することができ、周波数特性、耐久性、電歪／圧電性能に優れた圧電素子構造体を得ることができる。

【0052】

さらに、液体噴射ヘッドの製造方法において、④の圧電膜を分離する工程とは、上記②の工程で成膜した圧電膜をパターニングする工程である。パターニングは、液吐出口（ノズル）と圧力室の各々にそれぞれ対応するように分離するものであるが、そうでなくても良い。パターニング方法としては、ウェットエッチン

グ、ドライエッチングあるいは機械的切断等がある。ウェットエッチングおよびドライエッチングにおいては、パターニングのためにレジスト処理を施すとともに、シリコン基板保護のための保護膜形成を必要に応じて行っても良い。また、分離された圧電膜の間に圧電膜の伸縮を阻害しない剛性の低い樹脂等を充填しても良い。

【 0 0 5 3 】

⑤の圧力室を形成する工程は、圧電膜がのった反対側のシリコン層の加工工程および／あるいは別途、圧力室部を形成した別基板を上記シリコン基板と接合する工程である。シリコン層の加工工程としては、ウェットエッチング、ドライエッチング、機械的加工（例えば、サンドブラスト処理等）である。なお、圧力室部を形成した別基板に用いられる基板とは、シリコン基板、SUS基板あるいはポリマー材料で形成された基板などである。シリコン基板、SUS基板を用いた場合の接合方法としては、陽極酸化接合法、活性金属法等の方法で行う他に接着剤を用いて行うこともできる。ポリマー材料を用いた場合は、例えば、レジスト材料を用いて、エッチング処理により形成しても良いし、予め加工された基板を用いても良い。圧力室の形状は、長方形、円形、楕円形等各種選択することができる。また、サイドシューターの場合の圧力室の断面形状をノズル方向に絞った形状にすることもできる。

【 0 0 5 4 】

⑥の液吐出口を形成する工程は、液吐出口が穿設されたオリフィスプレートを各圧力室部に対応して接合しても良いし、レジスト材料等で液吐出口を形成しても良い。また、ポリマー基板を貼り合わせた後にレーザー加工により各圧力室に対応して液吐出口を形成しても良い。レジスト材料で液吐出口を形成する方法では、上記の⑤の工程と同時に行う方法でも良い。また、④、⑤、⑥の各工程の順序は、順不同であり、最後に④の圧電膜の分離工程を行う等の方法を採用しても良い。

【 0 0 5 5 】

本発明の液体噴射ヘッドの製造方法は、前述した圧電素子構造体と同様、圧電膜が単一配向結晶あるいは単結晶であり、接合強度が高くかつ耐久性の優れた振

動板を作成することができるために、高密度で吐出力が大きく、かつ高周波数に対応できる液体噴射ヘッドを得ることができる。

【0056】

次に、本発明を具体的な実施例を挙げてさらに説明する。

【0057】

(実施例1)

本実施例について図3を参照して説明する。なお、図3は、本発明に係る圧電素子構造体の製造方法の一実施例に基づいて作製された圧電素子構造体の部分断面図である。

【0058】

まず、 $625\mu\text{m}$ 厚のシリコン層28、 $0.2\mu\text{m}$ 厚の SiO_2 層23、 $3\mu\text{m}$ 厚の単結晶 $\text{Si}(100)$ 層21から構成されるSOI基板29を用いて、単結晶 $\text{Si}(100)$ 層21上にスパッタ成膜により $\text{YSZ}(100)$ 24を 800°C 下 $0.3\mu\text{m}$ 厚で成膜した。その後、下部電極 $\text{Pt}(111)$ 26を $0.5\mu\text{m}$ 成膜し、その上に $\text{PT}(111)$ 、 $\text{PZT}(111)$ の圧電膜22を 600°C で成膜した。 PZT の組成は $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ で成膜した。圧電膜22の全体の膜厚は $3.5\mu\text{m}$ であった。すべての成膜工程において、成膜後の冷却過程を $40^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上の降温速度で行い膜の単結晶性を制御した。また、この工程で、 $\text{YSZ}(100)$ 24と $\text{Si}(100)$ 21の界面には第2の酸化物層として SiO_2 層24aが $0.02\mu\text{m}$ の厚みで形成されていた。 SiO_2 層24aの膜厚は、 800°C で成膜した後そのまま水蒸気中で100分温度保持した場合には $0.2\mu\text{m}$ になっていた。 SiO_2 中のYおよびZr金属の含有量は4.6at%であった。圧電膜22の単結晶性は、XRD(X線回折装置)により (111) の配向が99%以上であることを確認した。

【0059】

この圧電膜22の上に上部電極27としてAuを蒸着で付けた。その後、シリコン層28を、TMAH(トリメチルアンモニウムヒドロキシド)を用いてウェットエッチングにより第1の酸化物層23で幅 $100\mu\text{m}$ 、長さ2mmの長方形になるようにエッチングを行った。

【0060】

以上のようにして作製される圧電素子構造体（図3）において、上下の電極26、27を取り出し、駆動周波数35kHzで駆動電圧+5V/-5Vで変位量を測定したところ、中心部で0.26 μ mの変位量であった。また、第2の酸化物層24を1.0 μ mにした構造体においても、0.25 μ mの良好な変位量を測定した。

【0061】

また、同様の構成で圧電膜が多結晶体（配向性が43%）である圧電素子構造体を作製して同様に変位量を測定したところ、0.04 μ mであり、各素子間のばらつきも大きいものであるばかりか、耐圧性も低いものであった。

【0062】

（実施例2）

単結晶Si層の結晶配向が（111）の基板を用いてスパッタ成膜し、前述した層構成における例2の構造体を作製した。PZTの結晶配向を（001）にすることにより、さらに耐圧性の良好な素子を得ることができた。また、実施例1と同様にエッチング処理を行った後に測定した変位量は、0.25 μ m～0.28 μ mと良好な値であった。

【0063】

（実施例3）

本実施例に基づく液体噴射ヘッドの製造方法について図4を参照して説明する。なお、図4は、本発明に係る液体噴射ヘッドの製造方法の一実施例に基づいて作製された液体噴射ヘッドの部分断面図である。

【0064】

Bドーパされた単結晶Si（100）/SiO₂/Si構成の基板39（各膜厚：2.5 μ m/1 μ m/250 μ m）を用いて、Bドーパされた単結晶Si（100）31の上にMgO（100）34を0.3 μ mの厚みで形成した。さらにPt（100）36を0.4 μ m、PMN（001）の圧電膜32を2.3 μ m厚で成膜した。PMNの組成は、Pb（Mg_{1/3}Nb_{2/3}）O₃で調整した。TEM観察によると、MgO34とSi（100）31の界面に0.05 μ mの

SiO_2 層 34a が形成されていた。上部電極 37 には Au をペースト塗布した。そして、Si 層 38 を SF_6 と C_4F_8 を用いたプラズマエッチング処理により圧力室 41 を形成した。その後、圧力室の一部をなす Si 中間基板 42 およびオリフィスプレート 43 を接合し、本実施例の液体噴射ヘッドを得た。

【0065】

以上のようにして作製される本実施例の液体噴射ヘッドを示す図 4 において、31 は B ドープされた単結晶 Si からなる振動板、32 は PMN の圧電膜、33 は第 1 の酸化物層、34、34a は第 2 の酸化物層、36 は下部電極、37 は上部電極である。また、38 は圧力室 41 が形成された Si 層、42 は中間基板、43 は液吐出口 44 が形成されたオリフィスプレートであり、圧力室 41 の幅は $60\text{ }\mu\text{m}$ 、奥行き 2.2 mm 、圧力室 41 間の隔壁幅は $24\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0066】

この液体噴射ヘッドを用いて、インクの吐出実験を行った。駆動周波数 35 kHz で $+7\text{ V}/-7\text{ V}$ の駆動電圧で、最大 12.8 m/sec の吐出速度を観測した。吐出される液滴サイズは、 3 pl から 26 pl まで、駆動条件の変更により調節することができた。また、耐久試験により 10^9 回の変位を繰り返したが変位量の低減は 5% 以内であった。

【0067】

また、単結晶シリコン層の膜厚を $10\text{ }\mu\text{m}$ および $11\text{ }\mu\text{m}$ とする基板を用い、その他の構成は同様にして、2 種類の液体噴射ヘッドを作製した。Si 層の膜厚が $10\text{ }\mu\text{m}$ の液体噴射ヘッドの変位量は、 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 厚の液体噴射ヘッドに比べて 10% 低減したが、 10 cps の高粘度の液滴を吐出できた。 $11\text{ }\mu\text{m}$ の液体噴射ヘッドは、変位量の低減が $17\sim 18\%$ であったが、同様に高粘度の液滴を吐出できた。ただし、 $10\text{ }\mu\text{m}$ の液体噴射ヘッドに比べ若干耐久性に劣るものであった。

【0068】

(実施例 4)

前述した実施例 3 における圧電膜を $\text{PSN-PT}(001)$ とし、その他の構成は同様にして液体噴射ヘッドを作製した。 PSN-PT の組成は $0.55[\text{Pb}(\text{$

$\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3] - 0.45 [\text{PbTiO}_3]$ に調整した。

圧力室の幅等の大きさは実施例 3 と同じサイズにし、そして同じ駆動条件で、
 14.3 m/sec の速度でインクを吐出することができた。また、本実施例の
 構成で圧力室幅を $40 \mu\text{m}$ 、圧力室長を 2.5 mm としても 10 m/sec 以上
 の実用に耐える速度でインクを吐出できた。

【0069】

(実施例 5)

前述した実施例 4 における圧電膜を $\text{PZN-PT} (001)$ とし、その他の構
 成は実施例 4 と同様にして液体噴射ヘッドを作製した。 PZN-PT の組成は、
 $0.90 \{ \text{Pb} (\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3 \} - 0.10 \{ \text{PbTiO}_3 \}$ である。

圧力室の幅を $60 \mu\text{m}$ として同様の吐出実験を行うと、インクの吐出速度が
 14.1 m/sec と良好な吐出速度を観測した。また、液滴量も非常に安定して
 いた。

【0070】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、圧電素子構造体を構成する単結晶ある
 いは多結晶構造の振動板を酸化物でサンドイッチ状に挟むことにより、機械的変
 位を繰り返しても微小な亀裂が発生しても、振動板自身の強度が保持され、また
 、その上に成膜されている圧電膜との密着力が劣化せず、耐久性に優れた素子と
 することができる。さらに、シリコン基板上に圧電定数の高い単一配向結晶ある
 いは単結晶の圧電膜を成膜することができ、基板上に順次結晶配向の方位の揃っ
 た膜を成膜できるために、周波数特性、耐久性、電歪／圧電性能に優れた圧電素
 子構造体を得ることができる。

【0071】

また、前述した圧電素子構造体を液体噴射ヘッドに組み込むことにより、耐久
 性に優れ、高密度で吐出力が大きくかつ高周波数に対応でき、さらに各液吐出口
 毎の素子の性能のばらつきが少なくかつ接合強度の強いデバイスを得ることがで
 き、また、圧電体や振動板等を薄膜化することで半導体プロセスで用いられてい
 る微細加工を可能とするとともに耐久性や電歪／圧電特性にも優れ、長尺でかつ

安定した信頼性が高い液体噴射ヘッドを作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a) は本発明に係る液体噴射ヘッドの斜視図であり、同 (b) は (a) の A-A 線に沿って破断して示す断面図である。

【図 2】

本発明に係る液体噴射ヘッドに適用することができる圧電素子構造体を概略的に示す部分断面図である。

【図 3】

本発明に係る圧電素子構造体の製造方法の一実施例に基づいて作製された圧電素子構造体の部分断面図である。

【図 4】

本発明に係る液体噴射ヘッドの製造方法の一実施例に基づいて作製された液体噴射ヘッドの部分断面図である。

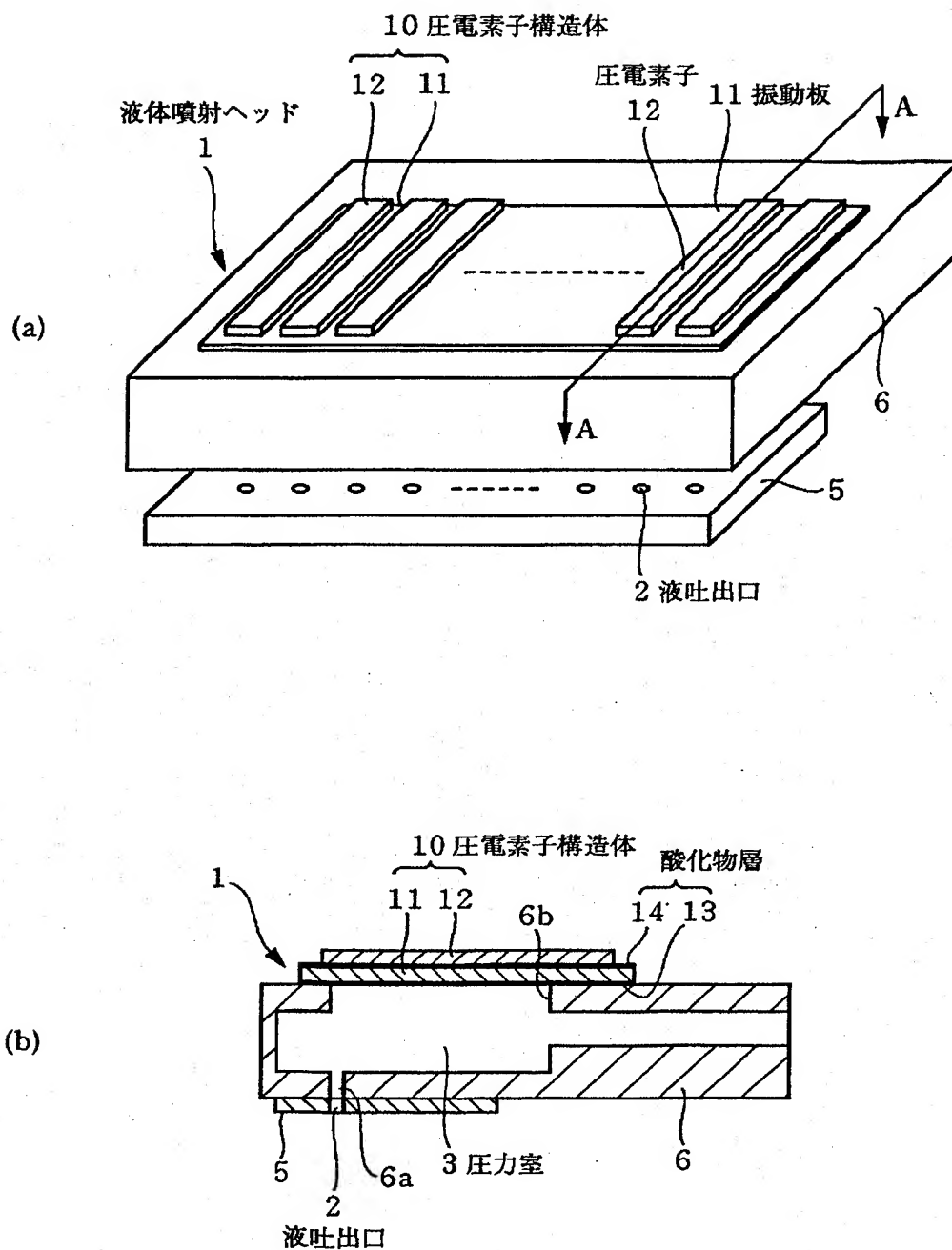
【符号の説明】

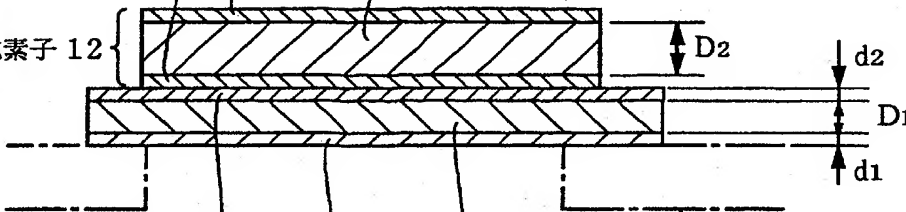
- 1 液体噴射ヘッド
- 2 液吐出口
- 3 圧力室
- 5 オリフィスプレート
- 6 本体基板部
- 1 0 圧電素子構造体
- 1 1 振動板
- 1 2 圧電素子
- 1 3 第 1 の酸化物層
- 1 4 第 2 の酸化物層
- 1 5 圧電膜
- 1 6 下部電極
- 1 7 上部電極
- 2 1 振動板

- 22 圧電膜
- 23 第1の酸化物層
- 24、24a 第2の酸化物層
- 26 下部電極
- 27 上部電極
- 28 シリコン層
- 29 SOI基板
- 31 振動板
- 32 圧電膜
- 33 第1の酸化物層
- 34、34a 第2の酸化物層
- 36 下部電極
- 37 上部電極
- 38 シリコン基板
- 39 基板
- 41 圧力室
- 43 オリフィスプレート
- 44 液吐出口

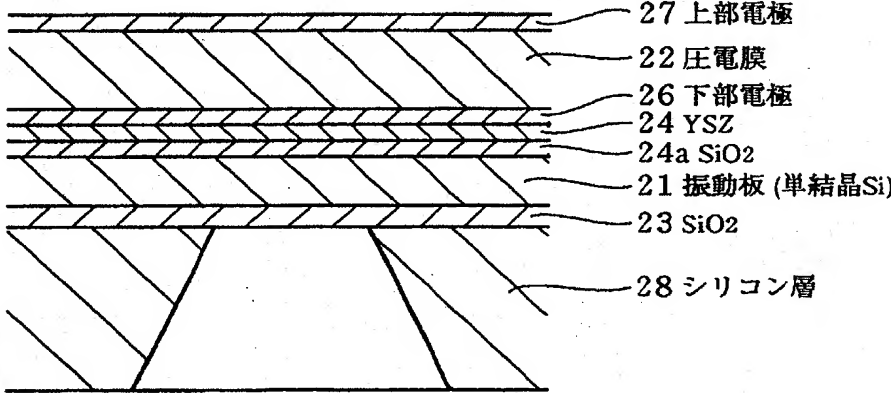
【書類名】 図面

【図1】

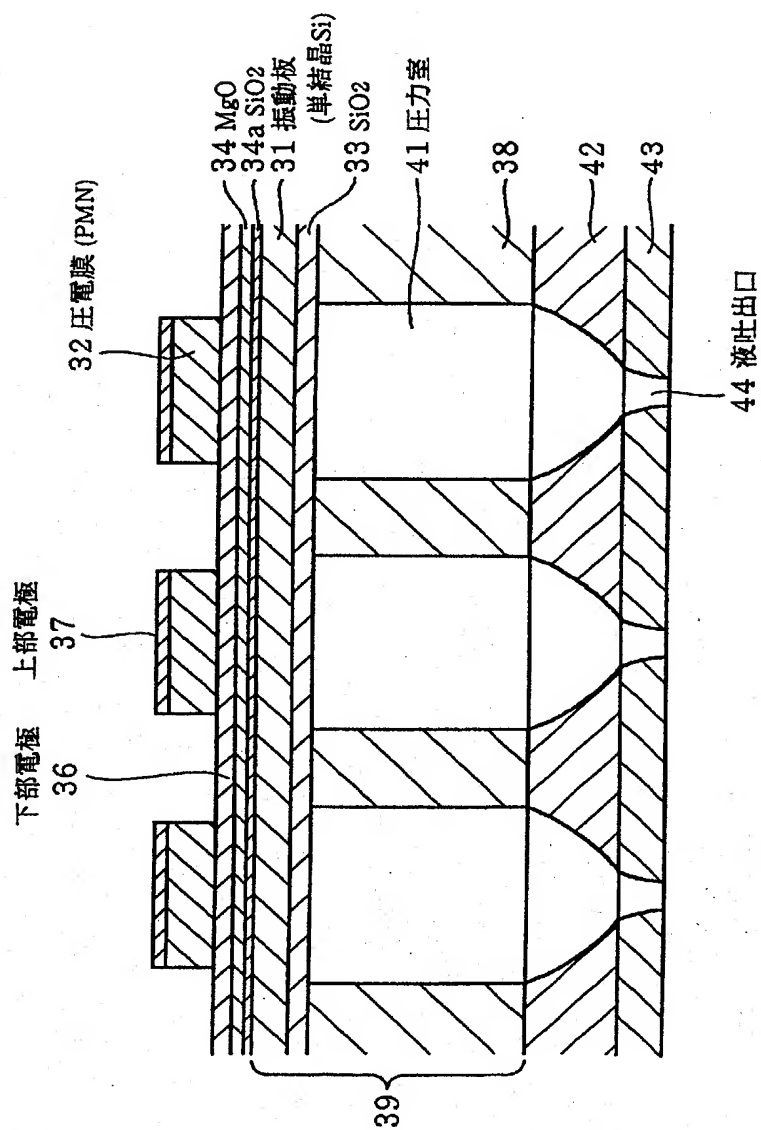




29
SOI基板



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 圧電素子を構成する圧電膜や振動板等を薄膜化することで半導体プロセスで用いられている微細加工を可能とするとともに耐久性や圧電特性にも優れた圧電素子構造体および長尺でかつ高密度に形成された吐出口を有し、安定した信頼性が高い液体噴射ヘッドならびにそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 振動板 11 と、上下に電極 16、17 を形成した圧電膜 15 を有する圧電素子構造体 10 において、振動板 11 は、単結晶シリコンまたはボロン等の元素がドーピングされた単結晶シリコン材料で形成されるとともに、 SiO_2 、YSZ、 MgO 等の酸化物層 13 と SiO_2 、YSZ、 MgO 、SRO 等から選ばれた少なくとも 1 つの材料の酸化物層 14 でサンドイッチ状に挟まれた構造とし、圧電膜 15 は、PZT、PMN、PSN-PT、PMN-PT 等からなる一層構造あるいは異なる組成の積層構造で、単一配向結晶あるいは単結晶とする。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キヤノン株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[500020623]

1. 変更年月日 2000年 1月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 奈良市千代ヶ丘2丁目7番地の27

氏 名 和佐 清孝